

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-220469

(43)Date of publication of application : 14.08.2001

(51)Int.Cl.

C08L 19/00
C08F 8/42
C08J 7/00
C08K 3/36
C08L 83/04

(21)Application number : 2000-030720

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 08.02.2000

(72)Inventor : SATO SHINICHI
ARAI MASATOSHI

(54) RUBBER CURED PRODUCT AND METHOD FOR TREATING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently obtain a rubber cured product highly excellent in compression set, therefore useful for O-rings in automotive and aircraft fuel systems, lubricating oil systems and hydraulic fluid systems, square rings, O-rings for semiconductor devices, copier roll materials, rubber molded products for various sealing use, materials for various diaphragms, or the like, and usable in various applications.

SOLUTION: This rubber cured product is obtained by after-treatment of a rubber cured product of a curable rubber composition comprising a curable organopolysiloxane, a curing agent therefor and a silica filler 0.001-10 μm in average particle size with a hydrolyzable aminosilane or hydrolyzable amidosilane each having Si-N bond.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

21.02.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-220469

(P2001-220469A)

(43)公開日 平成13年8月14日(2001.8.14)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-コ-ト [*] (参考)
C 0 8 L 19/00		C 0 8 L 19/00	4 F 0 7 3
C 0 8 F 8/42		C 0 8 F 8/42	4 J 0 0 2
C 0 8 J 7/00	C E Q	C 0 8 J 7/00	C E Q A 4 J 1 0 0
C 0 8 K 3/36		C 0 8 K 3/36	
C 0 8 L 83/04		C 0 8 L 83/04	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 12 頁)			

(21)出願番号	特願2000-30720(P2000-30720)	(71)出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22)出願日	平成12年2月8日(2000.2.8)	(72)発明者	佐藤 伸一 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料 技術研究所内
		(72)発明者	荒井 正俊 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料 技術研究所内
		(74)代理人	100079304 弁理士 小島 隆司 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ゴム硬化物及びゴム硬化物の処理法

(57)【要約】

【解決手段】 硬化性オルガノポリシロキサン、その硬化剤及び平均粒径0.001~10 μ mのシリカ充填材を含有してなる硬化性ゴム組成物のゴム硬化物に対してS i -N結合を有する加水分解性アミノシラン又は加水分解性アミドシランによる後処理が施されてなることを特徴とするゴム硬化物。

【効果】 本発明のゴム硬化物は、圧縮永久歪が非常に良好なため、自動車用、航空機用の燃料系、潤滑油系、作動油系Oリング、角リング、半導体装置用Oリング、複写機ロール材料、各種シール用ゴム成型品、各種ダイヤフラム用材料などに有用であり、種々の用途に利用することができる。本発明の処理法により、上記特性に優れたゴム硬化物を効率よく得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 硬化性オルガノポリシロキサン、その硬化剤及び平均粒径0.001～10 μ mのシリカ充填材を含有してなる硬化性ゴム組成物のゴム硬化物に対してSi-N結合を有する加水分解性アミノシラン又は加水分解性アミドシランによる後処理が施されてなることを特徴とするゴム硬化物。

【請求項2】 硬化性パーフルオロポリエーテル基含有有機珪素化合物、その硬化剤及び平均粒径0.001～10 μ mのシリカ充填材を含有してなる硬化性ゴム組成物のゴム硬化物に対してSi-N結合を有する加水分解性アミノシラン又は加水分解性アミドシランによる後処理が施されてなることを特徴とするゴム硬化物。

【請求項3】 請求項1又は2記載の硬化性ゴム組成物を硬化した後、得られたゴム硬化物をゴム膨潤性の溶剤の存在下、Si-N結合を有する加水分解性アミノシラン又は加水分解性アミドシランに浸漬することを特徴とするゴム硬化物の処理法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シリカ充填材を配合してなるゴム硬化物に関するもので、特に、圧縮永久歪に優れ、自動車用燃料系、潤滑油系、作動油系リング等として好適なゴム硬化物及び圧縮永久歪に優れたゴム硬化物を得るための処理法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】シリカ充填材を配合してなるゴムの圧縮永久歪は、シリカ充填材の量、種類、ゴムとシリカ充填材の塗れ性などの要因により大きな差が認められる。従来、この圧縮永久歪を改良するためにシリカ充填材の量、種類や塗れ性を向上させるための各種ウェッターの添加等が検討されてきた。

【0003】しかしながら、これら方法の採用により圧縮永久歪はある程度改良されるが、用途によっては更に良好な圧縮永久歪が必要な場合もあり、より圧縮永久歪に優れたゴム硬化物の開発が望まれる。

【0004】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は、上記事情に鑑み、圧縮永久歪に優れたゴム硬化物を得ることを目的として鋭意検討を重ねた結果、硬化性オルガノポリシロキサン又はパーフルオロポリエーテル基含有有機珪素化合物と、その硬化剤及び平均粒径0.001～10 μ mのシリカ充填材を含有してなる硬化性ゴム組成物を、好ましくはゴム膨潤性の溶剤の存在下、Si-N結合を有する加水分解性アミノシラン又は加水分解性アミドシランに浸漬して後処理することにより、極めて優れた圧縮永久歪を有するゴム硬化物が得られることを知見し、本発明をなすに至った。

【0005】従って、本発明は、[1] 硬化性オルガノ

ポリシロキサン、その硬化剤及び平均粒径0.001～10 μ mのシリカ充填材を含有してなる硬化性ゴム組成物のゴム硬化物に対してSi-N結合を有する加水分解性アミノシラン又は加水分解性アミドシランによる後処理が施されてなることを特徴とするゴム硬化物、[I I] 硬化性パーフルオロポリエーテル基含有有機珪素化合物、その硬化剤及び平均粒径0.001～10 μ mのシリカ充填材を含有してなる硬化性ゴム組成物のゴム硬化物に対してSi-N結合を有する加水分解性アミノシラン又は加水分解性アミドシランによる後処理が施されてなることを特徴とするゴム硬化物、[I I I] 上記硬化性ゴム組成物を硬化した後、得られたゴム硬化物をゴム膨潤性の溶剤の存在下、Si-N結合を有する加水分解性アミノシラン又は加水分解性アミドシランに浸漬することを特徴とするゴム硬化物の処理法を提供する。

【0006】以下、本発明につき更に詳述すると、本発明のゴム硬化物を形成する硬化性ゴム組成物は、(1) 硬化性オルガノポリシロキサン、その硬化剤、シリカ充填材を含有するシリコンゴム組成物、又は(2) 硬化性パーフルオロポリエーテル基含有有機珪素化合物、その硬化剤、シリカ充填材を含有するフッ素ゴム組成物からなるものである。

【0007】ここで、上記(1)のシリコンゴム組成物において、硬化性オルガノポリシロキサンとしては、下記平均組成式で示されるものを用いることができる。

【0008】 $R_n Si O_{(4-n)/2}$ 上記式中、Rは同一又は異種の非置換又は置換一価炭化水素基であり、一価炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基、 β -フェニルプロピル基等のアラルキル基、又はこれらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部又は全部をハロゲン原子、シアノ基などで置換したクロロメチル基、トリフルオロプロピル基、シアノエチル基などから選択される同一又は異種の好ましくは炭素数1～12、より好ましくは1～8の非置換又は置換の一価炭化水素基である。更に、上記オルガノポリシロキサンは、1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有することが好ましく、Rのうち0.001～10モル%、特に0.01～5モル%がアルケニル基、特にビニル基であることが好ましい。なお、このオルガノポリシロキサンは、分子鎖末端がトリメチルシリル基、ジメチルビニルシリル基、ジメチルヒドロキシシリル基、トリビニルシリル基などで封鎖されたものとすることができる。nは1.98～2.02の正数である。

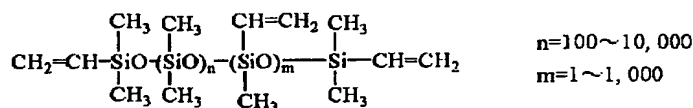
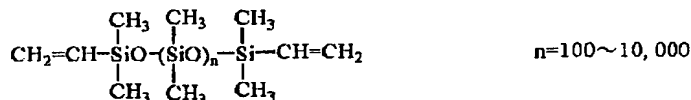
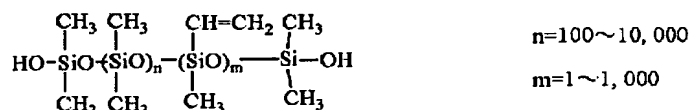
【0009】また、上記オルガノポリシロキサンの重合度は、好ましくは100以上であり、より好ましくは100～1000、000、特に3000～20000の範囲が好ましい。このようなオルガノポリシロキサン

としては、下記構造のものを挙げる事ができる。

* 【化1】

【0010】

*



【0011】硬化剤は、シリコーンゴムの硬化機構に応じたものが使用される。例えば、加熱加硫タイプでは、有機過酸化物による硬化方法、付加反応硬化剤と触媒による付加硬化方法が採用でき、室温硬化タイプでは、縮合架橋剤と縮合反応促進触媒による縮合硬化方法などが採用できる。

【0012】有機過酸化物による硬化方法では、有機過酸化物系硬化剤が使用され、具体的にはベンゾイルパーオキシド、パラメチルベンゾイルパーオキシド、オルトメチルベンゾイルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-tert-ブチルパーオキシヘキサン、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、ジクミルパーオキシド、クミル-tert-ブチルパーオキシド等の塩素原子を含まない有機過酸化物が好適に用いられる。特に常圧熱気加硫用としては、ベンゾイルパーオキシド、パラメチルベンゾイルパーオキシド、オルトメチルベンゾイルパーオキシド等のアシル系有機過酸化物が好ましい。

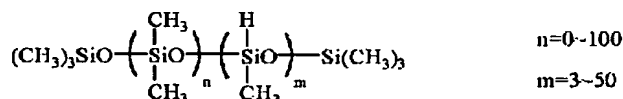
【0013】これらの有機過酸化物は単独で用いても、2種類以上を併用してもよいが、これら有機過酸化物の添加量は、上記オルガノポリシロキサン100重量部に
40 対し0.1~10重量部、特に0.3~5重量部が好ま※

20※しい。添加量が少なすぎると架橋が不十分となる場合があり、多すぎても硬化速度の向上は望めない場合がある。

【0014】付加反応による硬化方法では、硬化剤として通常の付加反応系硬化剤が使用され、1分子中に2個以上、好ましくは3個以上Si-H基を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンを用いることができる。このようなオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、 $\text{R}'_a\text{H}_b\text{SiO}_{(4-a-b)/2}$ (R'はRと同様な基、好ましくはメチル基、フェニル基、トリフルオロプロピル基、特に好ましくはメチル基である。a, bは
30 $0 \leq a < 3$, $0 < b \leq 3$, $0 < a + b \leq 3$ の正数である。)で表されるもの、具体的にはメチルハイドロジェンポリシロキサン、メチルハイドロジェンポリシロキサンとジメチルポリシロキサンとの共重合体等が挙げられる。このオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、通常、1分子中の珪素原子数が400以下のものが好適に用いられる。具体的には、下記化合物が例示される。

【0015】

【化2】



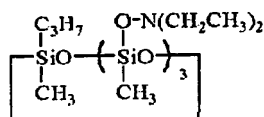
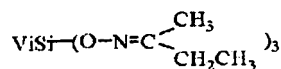
【0016】上記オルガノハイドロジェンポリシロキサンの配合量は、オルガノポリシロキサン中のアルケニル基1モル当たりSi-H基が0.5~3モルとなる量が好ましい。

【0017】また、付加反応(ヒドロシリル化反応)に
50

より硬化するゴムに対しては、触媒として白金族化合物等の付加反応促進触媒が好適に用いられる。この白金族化合物は、主鎖ポリマーと架橋剤の付加反応(ヒドロシリル化)を進める作用をするものであり、一般に貴金属の化合物のため高価であることから、比較的手易い

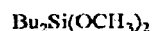
白金化合物がよく用いられる。具体的には、塩化白金酸又は塩化白金酸とエチレン等のオレフィンとの錯体、アルコールやビニルシロキサンとの錯体、白金／シリカ又はアルミナ又はカーボン等の固体触媒も使用可能であるが、より均一な硬化物を得るためには、塩化白金酸や錯体を適切な溶剤に溶解したものを第1成分と相溶させて使用するのがよい。

【0018】上記白金以外の白金族化合物の触媒としては、例えばロジウム、ルテニウム、イリジウム、パラジウム系化合物などが知られており、具体的には $RhCl(PPh_3)_3$ 、 $RhCl(CO)(PPh_3)_2$ 、 $RhCl(C_2H_4)_2$ 、 $Ru_3(CO)_{12}$ 、 $IrCl(CO)_*$

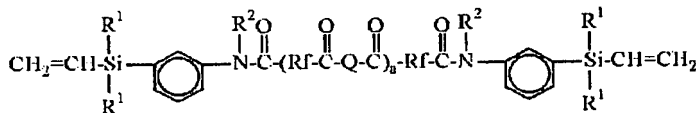


【0022】縮合反応系硬化剤の配合量は、上記オルガノポリシロキサン100重量部に対し2～15重量部とすることが好ましい。

【0023】縮合反応により硬化するゴムに対しては、触媒として有機スズ化合物、チタン化合物、グアニジル※



【0025】次に、上記(2)のフッ素ゴム組成物において、パーフルオロポリエーテル基含有有機珪素化合物としては、本出願人が特開平8-198926号公報に提案した下記一般式(1)で示される含フッ素アミド化★



(1)

〔但し、式中 R^1 は炭素数1～10の、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基及びこれらの基の水素原子の一部又は全部をハロゲン原子で置換した基から選ばれる一価炭化水素基、 R^2 は水素原子又は R^1 と同様の一価炭化水素基、 Q は下記一般式(2)又は(3)で示される基

【化6】

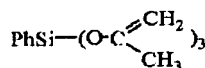
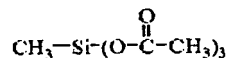
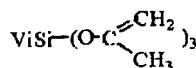
* $(PPh_3)_2$ 、 $Pd(PPh_3)_4$ 等がある。

【0019】これら触媒の使用量は特に制限されるものではないが、高価なこともあり一般には上記オルガノポリシロキサンに対して1～1,000ppm、望ましくは10～500ppm程度でよい。

【0020】縮合反応により硬化するゴムに対しては、酢酸型、アルコール型、オキシム型、アセトン型等の硬化機構に応じたものが使用され、具体的には以下に示すような縮合反応系硬化剤が例示される。

【0021】

【化3】



Vi: ビニル基 Ph: フェニル基

※基含有化合物等の縮合反応促進触媒が通常触媒量で使用され、具体的には下記化合物が例示される。

【0024】

【化4】

★化合物が好適である。

【0026】

【化5】

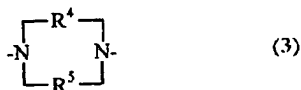


〔但し、式中 R^3 は結合途中に酸素原子、窒素原子及び珪素原子の1種又は2種以上を介在させてもよい炭素数1～20の、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、これらの基の水素原子の一部をハロゲン原子

7

で置換した基、及び上記アルキレン基とアリーレン基とを組み合わせた基から選ばれる二価炭化水素基を示す。)

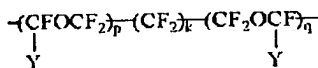
【化7】



(但し、式中 R^4 及び R^5 はそれぞれ炭素数1~10の、アルキレン基、シクロアルキレン基及びこれらの基の水素原子の一部をハロゲン原子で置換した基から選ばれる二価炭化水素基を示す。)

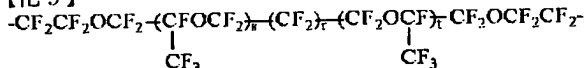
R^6 は $-\text{C}_m\text{F}_{2m}-$ ($m=1\sim10$) で示される二価のパーフルオロアルキレン基又は下記式で示される基から選ばれる二価のパーフルオロポリエーテル基であり、 a は0~10の整数である。]

【化8】



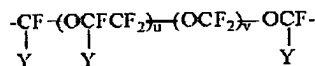
(Y は F 又は CF_3 基、 p , q , k はそれぞれ $p \geq 1$, $q \geq 1$, $2 \leq p+q \leq 200$, $0 \leq k \leq 6$ の整数)

【化9】



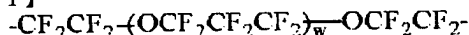
(r , s , t はそれぞれ $0 \leq r \leq 6$, $s \geq 0$, $t \geq 0$, $0 \leq s+t \leq 200$ の整数)

【化10】



(Y は F 又は CF_3 基、 u , v はそれぞれ $1 \leq u \leq 200$, $1 \leq v \leq 200$ の整数)

【化11】



(w は $1 \leq w \leq 100$ の整数)

【0027】ここで、上記式(1)中の R^1 は、炭素数1~10、特に1~8の脂肪族不飽和結合を除く、置換又は非置換の一価炭化水素基であり、 R^2 は水素原子又は R^1 と同様の一価炭化水素基である。 R^1 , R^2 の一価炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、1-tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基等のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等のシクロアルキル基、ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、イソブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、メチルベンジル基等のアラルキル基、あるいはこれらの基の水素原子の一部又は全部をハロゲン原子で置換したクロロ

8

メチル基、クロロプロピル基、ブromoエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、6, 6, 6, 5, 5, 4, 4, 3, 3-ノナフルオロヘキシル基等のフッ素置換アルキル基などが挙げられる。

【0028】また、上記式(1)において Q は下記一般式(2)又は(3)で示される基である。

【化12】

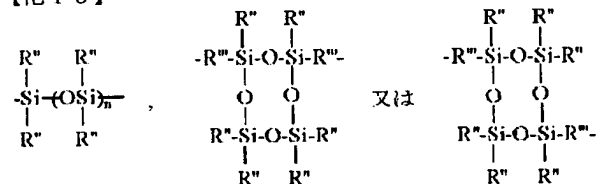


【0029】上記式(2)中の R^2 は前記と同様である。 R^3 は、置換又は非置換の一価炭化水素基であり、炭素数1~20、特に2~10の一価炭化水素基であり、具体的にはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、メチルエチレン基、ブチレン基、ヘキサメチレン基等のアルキレン基、シクロヘキシレン基等のシクロアルキレン基、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基、ナフチレン基、ピフェニレン基等のアリーレン基、あるいはこれらの基の水素原子の一部をハロゲン原子等で置換した基、あるいはこれらの置換又は非置換のアルキレン基、アリーレン基の組み合わせである。

【0030】また、 R^3 は結合の途中に酸素原子、窒素原子及び珪素原子から選ばれる原子の1種又は2種以上を介在させてもよい。この場合、酸素原子は $-\text{O}-$ 、窒素原子は $-\text{NR}'-$ (R' は水素原子又は炭素数1~8、特に1~6のアルキル基又はアリール基である)として介在することができる。また、珪素原子は下記のように直鎖状又は環状のオルガノシロキサンを含有する基あるいはオルガノシリレン基として介在することができる。

【0031】

【化13】



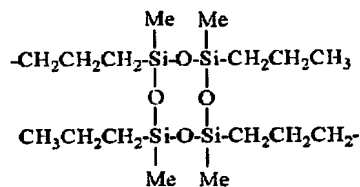
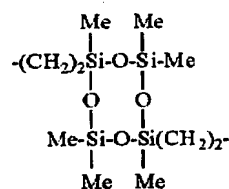
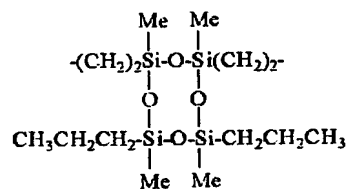
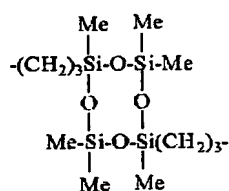
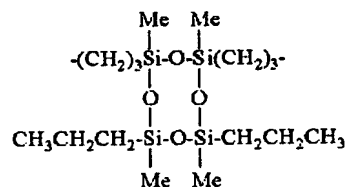
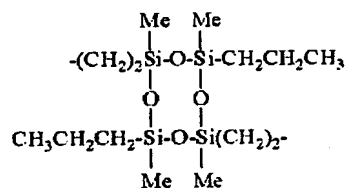
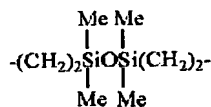
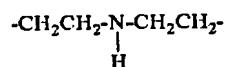
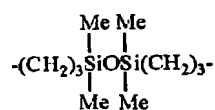
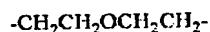
(但し、 R'' は前記 R^1 , R^2 として例示したものと同様の炭素数1~8のアルキル基又はアリール基、 R''' は前記 R^3 として例示したものと同様の炭素数1~6のアルキレン基又はアリーレン基であり、 $n=0\sim10$ 、特に0~5の整数である。)

このような基としては、下記の基を例示することができる。

【0032】

【化14】

50



(Meはメチル基を示す。)

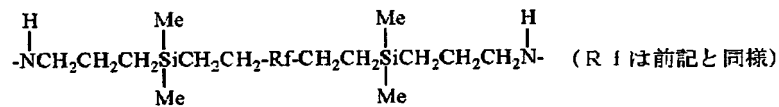
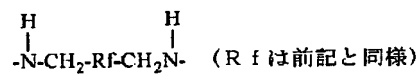
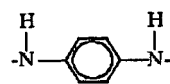
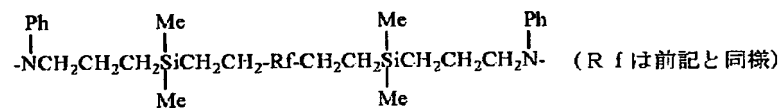
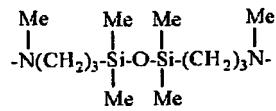
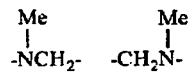
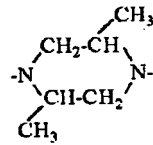
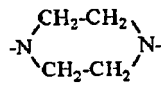
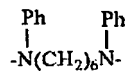
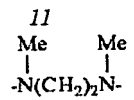
【0033】更に、上記式(3)中の R^4 及び R^5 は、炭素数1~10、特に2~6の置換又は非置換の二価炭化水素基であり、具体的にはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、メチルエチレン基、ブチレン基、ヘキサメチレン基等のアルキレン基、シクロヘキシレン基等のシクロアルキレン基、あるいはこれらの基の水素原子の一

部をハロゲン原子で置換した基である。

【0034】上記式(2)又は式(3)により示される式(1)中のQとして具体的には、下記の基が例示される。なお、以下の化学式において、Meはメチル基、Phはフェニル基を示す。

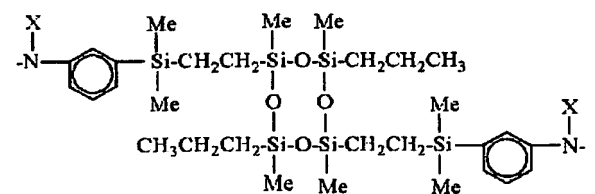
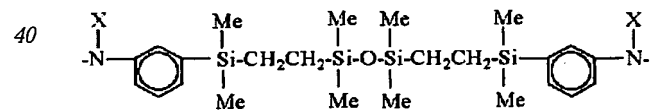
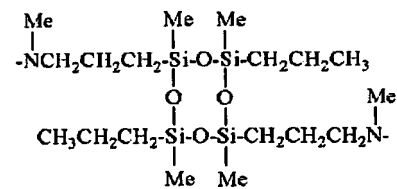
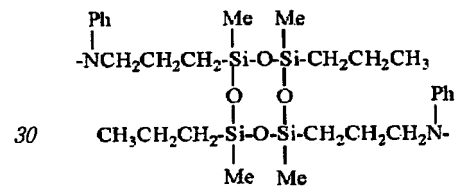
【0035】

【化15】



【0036】

【化16】

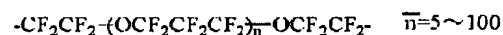
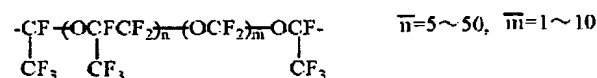
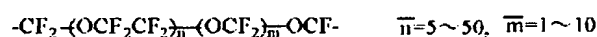
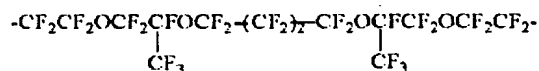
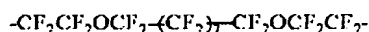
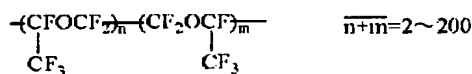


50 (Xは水素原子、メチル基又はフェニル基)

13

【0037】また、式(1)においてR¹として具体的には、下記のもの为例示される。

【化17】



【0038】なお、上記式(1)においてaは0～10の整数であり、従って、式(1)の含フッ素アミド化合物は、1分子中に二価のパーフルオロアルキレン基又は二価のパーフルオロポリエーテル基を1個以上含むものであるが、aは特に1～6の整数である。

【0039】上記式(1)の含フッ素アミド化合物は、特開平8-198926号公報記載の方法により製造することができる。

【0040】本発明においては、上記含フッ素アミド化合物は、25℃における粘度が100～100,000cSt(センチストークス)の範囲、特に200～20,000cStの範囲が好適である。

【0041】硬化剤は、パーフルオロポリエーテル基含有有機珪素化合物の硬化反応に応じたものが使用され、通常、分子中にヒドロシル基(Si-H基)を2個以上、好ましくは3個以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンが用いられ、かかる付加反応架橋剤として例えば1分子中に1個以上の一価のパーフルオロオキシアルキル基、一価のパーフルオロアルキル基、二価のパーフルオロオキシアルキレン基及び二価のパーフルオロアルキレン基から選ばれる基を有し、かつ2個以上のヒドロシル基を有する含フッ素オルガノ水素シロキサンが好ましく用いられる。

【0042】上記パーフルオロオキシアルキル基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロオキシアルキレン基、パーフルオロアルキレン基としては、下記一般式で示されるものを挙げることができる。

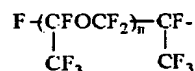
一価のパーフルオロアルキル基： $C_nF_{2n+1}-$ (nは1～20、好ましくは2～10の整数)

14

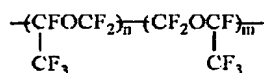
二価のパーフルオロアルキレン基： $-C_nF_{2n}-$ (nは1～20、好ましくは2～10の整数)

【化18】

一価のパーフルオロオキシアルキル基：



二価のパーフルオロオキシアルキレン基：

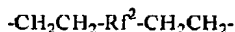
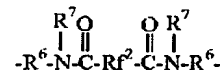
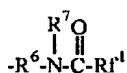


(nは1～5の整数、m+nは2～100の整数)

【0043】上記含フッ素オルガノ水素シロキサンは、環状でも鎖状でもよく、更に三次元網状でもよく、特に珪素原子に結合した置換基として下記一般式で示されるパーフルオロアルキル基、一価のパーフルオロアルキルエーテル基あるいはパーフルオロアルキレン基、二価のパーフルオロアルキルエーテル基を含有する有機基を分子中に少なくとも1個有するものが好適である。

【0044】

【化19】



【0045】上記式中、R⁶はメチレン基、エチレン基、プロピレン基、メチルエチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基等のアルキレン基、フェニレン基等のアリーレン基などの好ましくは炭素数1～10、特に2～6の二価炭化水素基、R⁷は水素原子あるいは前記したR²と同様の好ましくは炭素数1～8、特に1～6の一価炭化水素基、R¹、R²はそれぞれ前記で挙げた一価のパーフルオロアルキル基、一価のパーフルオロオキシアルキル基、二価のパーフルオロオキシアルキレン基又は二価のパーフルオロアルキレン基である。

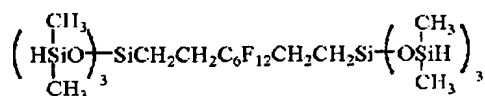
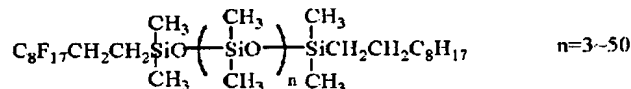
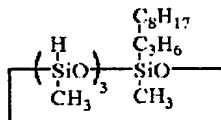
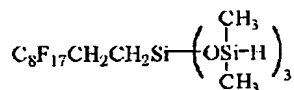
【0046】また、この(B)成分の含フッ素オルガノ水素シロキサンにおける一価又は二価の含フッ素置換基、即ちパーフルオロアルキル基、パーフルオロオキシアルキル基、パーフルオロオキシアルキレン基あるいはパーフルオロアルキレン基を含有する一価の有機基以外の珪素原子に結合した一価の置換基としては、前記したR²と同様の好ましくは脂肪族不飽和結合を除く炭素数1～10、特に1～8の一価炭化水素基が挙げられる。

この含フッ素オルガノ水素シロキサンにおける分子中の珪素原子数はこれに限られるものではないが、通常2～60、好ましくは4～60、より好ましくは4～30程度のものが挙げられる。このような含フッ素オルガノ水

素シロキサンとしては、例えば下記の化合物が好ましく用いられる。

* 【0047】

* 【化20】



【0048】上記含フッ素オルガノ水素シロキサン（（B）成分）の配合量は、全系、特にパーフルオロポリエーテル基含有化合物（（A）成分）に含まれるアルケニル基、シクロアルケニル基等の脂肪族不飽和基1モルに対し、（B）成分中のヒドロシリル基、即ちSi-H基を好ましくは0.5～5モル、より好ましくは1～2モル供給する量である。配合量が少なすぎると架橋度合いが不十分になる場合があり、多すぎると鎖長延長が優先し、硬化が不十分となったり、発泡したり、耐熱性等を悪化させる場合がある。

【0049】なお、この（B）成分の（A）成分に対する配合量は、通常、（A）成分100重量部に対して0.1～50重量部の範囲とすることが好適である。

【0050】更に、付加反応架橋剤と共に、前記した白金族化合物等の付加反応促進触媒を必要により触媒量で配合することができる。

【0051】シリカ充填材としては、平均粒径が0.001～10μm、好ましくは0.01～1.0μmのものが使用され、また、比表面積（BET法）が50m²/g以上、特に100～500m²/gのものが好適である。

【0052】シリカ充填材は、通常使用されている補強性シリカ（乾式シリカ、湿式シリカ）、非補強性シリカを使用することができ、具体的には、四塩化珪素の燃焼により製造する煙霧質シリカ、四塩化珪素の加水分解により製造する加水分解性シリカ、地中より掘り出した石英を粉碎した粉碎シリカ、石英の溶解により製造した球状シリカや、それぞれのシリカの表面をクロロシラン、

シラザン等で処理した表面処理シリカなどが例示される。

20 【0053】シリカ充填材の配合量は、組成物100重量部に対して5～200重量部、特に10～100重量部が好適であり、少なすぎると硬化ゴムの引張り強さが低値になり、多すぎると硬化ゴムの伸びが低値になる。

【0054】本発明のゴム硬化物は、上記ポリマー、その硬化剤、シリカ充填材を含有する硬化性組成物をその硬化反応に応じた条件で硬化させてゴム硬化物を得た後、このゴム硬化物をSi-N結合を有する加水分解性アミノシラン又は加水分解性アミドシランで後処理したものである。

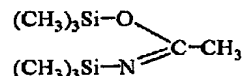
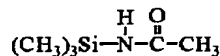
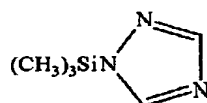
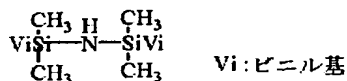
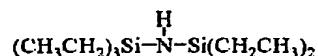
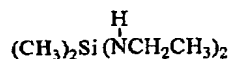
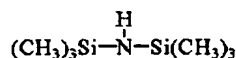
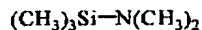
30 【0055】なお、硬化性組成物の硬化条件は、硬化剤の分解及びゴムの加硫に十分な熱をかける方法であればよく、また、その成型方法も押し出し成型による連続加硫、プレス、インジェクションなど特に制限されるものではない。なお、硬化条件は、成型方法により選択されるが、通常80～200℃で5秒～30分間である。また、必要に応じて150～250℃で1～10時間程度二次加硫してもよい。

40 【0056】この場合、ゴム硬化物を処理するSi-N結合を有する加水分解性アミノシラン、アミドシランとしては、特に制限はなく直鎖状、分岐状、環状等の種々の構造のものが使用できる。具体的には、下記に示す化合物が例示される。

【0057】

【化21】

17



【0058】上記加水分解性アミノシラン、アミドシランの使用量は、ゴム硬化物1gに対して0.1~2g、特に0.05~1g程度とすることが好ましい。ゴム硬化物に対するシラン使用量（重量比）が少なすぎると処理が充分でなくなり、圧縮永久歪が満足に向上しない場合があり、また、多すぎるとシランが無駄になる。

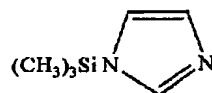
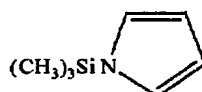
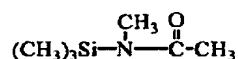
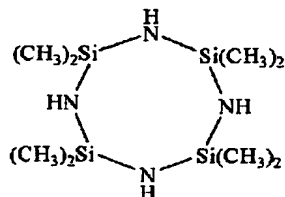
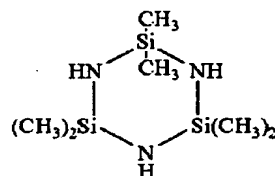
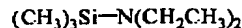
【0059】本発明において、ゴム硬化物の後処理は、上記加水分解性アミノシラン、アミドシランを適宜な溶剤に溶解して処理液を調製し、この処理液にゴム硬化物を浸漬するなどして行うことができる。この場合、溶剤として、処理するゴムが膨潤する溶剤を用い、ゴム硬化物を膨潤させて処理するとより効果的である。このような溶剤としては、具体的にジオルガノポリシロキサンを使用する場合はトルエン、ヘキサン等の炭化水素系溶剤が効果的である。また、パーフロロポリエーテルポリマーに対しては、メタキシレンヘキサフロライド、パーフロロブチルテトラヒドロフランなどのフッ素系溶剤が効果的である。

【0060】処理条件は適宜調整できるが、処理温度は20~120℃、特に60~100℃が好ましく、処理時間は1~48時間、特に2~24時間が好ましい。なお、処理後は、適宜な条件で溶剤除去処理することにより、目的とする処理済のゴム硬化物を得ることができる。

【0061】

【発明の効果】本発明のゴム硬化物は、圧縮永久歪が非

18



常に良好なため、自動車用、航空機用の燃料系、潤滑油系、作動油系Oリング、角リング、半導体装置用Oリング、複写機ロール材料、各種シール用ゴム成型品、各種ダイヤフラム用材料などに有用であり、種々の用途に利用することができる。本発明の処理法により、上記特性に優れたゴム硬化物を効率よく得ることができる。

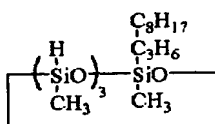
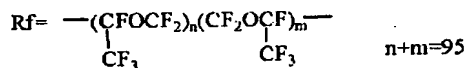
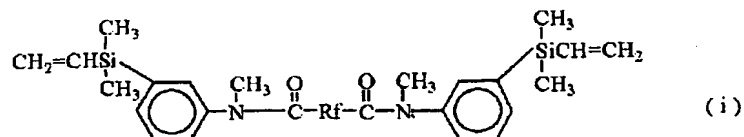
【0062】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。なお、以下の例において、部はいずれも重量部である。

【0063】〔実施例1~4、比較例1〕下記式(i)で表されるポリマー（粘度5,900cS、平均分子量17,000、ビニル基量0.012mol/100g）100部にジメチルシロキシ基で処理された比表面積200m²/g、平均粒径0.01μmの煙霧質シリカ20部を加え、混合、熱処理の後、三本ロールミル上にて混合し、更に、下記式(ii)で表される含フッ素環状水素シロキサン3.29部、塩化白金酸をCH₂=CHSi(CH₃)₂OSi(CH₃)₂CH=CH₂で変性した触媒のトルエン溶液（白金濃度1.0重量%）0.2部及びエチニルシクロヘキサノールの50%トルエン溶液0.4部を加え、混合し、組成物を作成した。

【0064】

【化22】



(ii)

【0065】得られた組成物を減圧下で脱泡し、2mm厚の長方形の枠に置き、再び空気抜きをし、100kg/cm²、150℃で10分間プレスキュアした後、200℃で4時間アフターキュアした。試験片を硬化した試料から切り取り、JIS K6301に準じて物性を測定し、次の結果を得た。

硬さ(JIS-A*) : 57

伸び(%) : 290

引張り強さ(kgf/cm²) : 70

注：JIS K6301に規定のA型スプリング式硬さ試験機を使用して測定

【0066】また、上記組成物について、圧縮永久歪を*

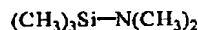
(加水分解性アミノシラン、アミドシラン)

*測定するために内径24.99mm、径3.52mmのリングを専用の金型にて成形した。成形方法はシート状硬化物と同様にプレス圧力100kg/cm²、150℃で10分間プレスキュアした後、200℃で4時間アフターキュアした。次に、このリングを下記条件下で加水分解性アミノシラン、アミドシランを表1に示すように使用して処理し、それぞれ処理リングを作成した。処理前と処理後のリングの200℃での圧縮永久歪(25%圧縮)を測定したところ、表1の結果となった。

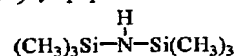
【0067】

【化23】

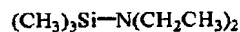
シランI



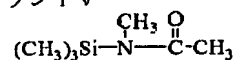
シランII



シランIII



シランIV



【0068】処理方法：上記加水分解性アミノシラン、アミドシランを使用し、下記組成の処理液でリングを90℃/24時間処理後、液より取り出し、120℃/2時間の条件で溶剤除去し、それぞれ処理リングを作成した。

(処理液組成)

※リング 2個
加水分解性アミノシラン、アミドシラン 3g
メタキシレンヘキサフロライド 70g
パーフロロブチルテトラヒドロフラン 30g

【0069】

※【表1】

	後処理	圧縮永久歪(25%圧縮、温度200℃)			
		22時間	70時間	240時間	500時間
比較例1	未処理	21	38	57	85
実施例1	シランI	7	13	29	45
実施例2	シランII	8	15	32	51
実施例3	シランIII	7	14	28	43
実施例4	シランIV	8	15	30	48

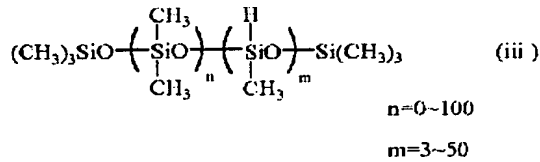
【0070】〔実施例5～8、比較例2〕両末端がビニルジメチルシリル基で封鎖されたジメチルポリシロキサン(粘度5300cs、ビニル基量0.006mol/100g)100部にジメチルシロキシ基で処理された比表面積200m²/g、平均粒径0.01μmの煙霧質

シリカ20部を加え、混合、熱処理の後、三本ロールミル上にて混合し、更に、下記一般式(iii)で表される水素シロキサン(Si-H含有量：0.006mol/g)1.5部、塩化白金酸をCH₂=CHSi(CH₃)₂OSi(CH₃)₂CH=CH₂で変性した触媒のトルエ

ン溶液（白金濃度 1.0 重量%）0.2 部及びエチニルシクロヘキサノールの 50%トルエン溶液 0.4 部を加え、混合し、組成物を作成した。

【0071】

【化 24】



【0072】得られた組成物を減圧下で脱泡し、2mm 厚の長方形の枠に置き、再び空気抜きをし、100 kg/cm²、150℃で 10 分間プレスキュアした後、200℃で 4 時間アフターキュアした。試験片を硬化した試料から切り取り、JIS K6301 に準じて物性を測定し、次の結果を得た。

硬さ (JIS-A*) 53
伸び (%) 180
引張り強さ (kgf/cm²) 65

*注: JIS K6301 に規定の A 型スプリング式硬さ試験機を使用して測定

【0073】また、上記組成物について、圧縮永久歪を測定するために内径 24.99mm、線径 3.52mm の O リングを専用の金型にて成形した。成形方法はシート状硬化物と同様にプレス圧力 100 kg/cm²、150℃で 10 分間プレスキュアした後、200℃で 4 時間アフターキュアした。次に、この O リングを実施例 1 で使用したものと同様の加水分解性アミノシラン、アミドシランを表 2 に示すように使用し、下記組成の処理液で実施例 1 と同様の条件で処理し、それぞれ処理 O リングを作成した。処理前と処理後の O リングの 180℃での圧縮永久歪 (25%圧縮) を測定したところ、表 2 の結果となった。

〈処理液組成〉

O リング 2 個
加水分解性アミノシラン、アミドシラン 3 g
トルエン 100 g

【0074】

* 20 【表 2】

	後処理	圧縮永久歪 (25%圧縮、温度 180℃)			
		22 時間	70 時間	240 時間	500 時間
比較例 2	未処理	18	32	51	70
実施例 5	シラン I	11	19	36	51
実施例 6	シラン II	10	20	37	53
実施例 7	シラン III	10	18	34	46
実施例 8	シラン IV	12	21	39	56

【0075】表 1、2 の結果から明らかなように、本発明の加水分解性アミノシラン、アミドシランで後処理し

た O リングは、未処理品に比較して圧縮永久歪が顕著に改良されることが確認された。

フロントページの続き

F ターム (参考) 4F073 AA32 BA33 BA47 BA48 BB01
BB02 BB03 EA62 EA64
4J002 CH051 CP011 CP042 CP061
CP121 CP181 DJ017 EK036
EK046 EK056 EX016 EX076
EX078 FD142 FD146 FD150
GM00
4J100 AP17P BA02P BA12P BA34P
BA75P BA82P BB12P BC43P
BC73P CA01